

Як видно з таблиці, розроблена система автоматизації дозволяє збільшити ступінь сульфатування органічної сировини на 1,5 – 2,0 %.

Дана функціональна схема рекомендується для подальшого впровадження.

Наступні дослідження будуть продовжені у напрямі вдосконалення системи і впровадження її на промисловій установці.

Список літератури: 1. Правдин В.Г., Подустов М.А., Земенков Д.И. Сульфирование и сульфатирование нефтехимических продуктов газообразным триоксидом серы в производстве ПАВ. – М.: ЦНИТЭНефтехим, 1981. – 44 с. 2. Бухитаб З.І., Мельник А. П., Ковальов В.М. Технологія синтетичних миючих засобів. – М.: Легпромбінтздат, 1988. – 320 с. 3. Подустов М.О., Правдин В.Г., Моргунова Т.С, Петров В.М. Сульфатування сумішей нафтохімічних продуктів газоподібним триоксидом сірки // Хімічна технологія. – 1991. – № 1. – С. 37 – 39. 4. Подустов М.О., Петров В.Н. Математичне моделювання процесу сульфатування органічних продуктів у виробництві поверхнево-активних речовин // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2004. – № 4. – С. 38 – 48. 5. Подустов М.О. Сульфатування сумішей нафтохімічних продуктів, як один з напрямів процесу отримання високоякісних ПАР // Вісник ХДПУ. – Харків: ХДПУ, 1999. – Вип. 28. – С. 16 – 18. 6. Подустов М.О. Підвищення ступені переробки органічної сировини – один з напрямів зниження відходів у виробництві поверхнево-активних речовин // Вісник Науки і техніки. – Харків: НТУ «ХПІ», 2004. – Вип. 2 – 3. – С. 49 – 55. 7. Подустов М.О., Правдин В.Г., Литвіненко І.І. і ін. Принципи управління процесом отримання алкіл сульфатів // Вісник ХПІ: Хімічна техніка. – Харків: ХПІ, 1988. – № 258. – Вип. 1. – С. 8 – 10.

Надійшла до редколегії 05.09.08

УДК: 535.372: 657.547

В.Б. ДІСТАНОВ, канд. хім. наук, **І.В. ЛИСОВА**, канд. хім. наук,
В. В. ДІСТАНОВ, магістрант, **Т. В. ФАЛАЛЄЄВА**, НТУ «ХПІ»,
А. О. АНІЩЕНКО, канд. хім. наук, ДНУ, м. Дніпропетровськ

СИНТЕЗ І ДОСЛІДЖЕННЯ СИНТОНІВ ДЛЯ ОТРИМАННЯ ВІЛЬНИХ СТАБІЛЬНИХ РАДИКАЛІВ

Дана робота присвячена синтезу формазафонафталевих ангідридів, які є проміжними продуктами при отриманні стабільних вердазильних радикалів. Відповідні формазафонафталеві ангідриди одержані взаємодією бром формазанів з бромнафталевим ангідридом за реакцією Ульмана. Досліджені спектральні характеристики синтезованих сполук.

Synthesis formazanonaphthalic anhydride, which appear intermediate by obtain stability radical of verdazile is aim of this work. Corresponding formazano-naphthalic anhydrides was obtained condensation bromoformazanes with bromo-naphthalic anhydride for Ulman's reaction. Spectral characteristics substances was obtained, is investigation.

Можливість використання органічних люмінофорів визначається як їх спектрально-люмінесцентними характеристиками, стійкістю до дії УФ-світла, так і технологією отримання із доступної вихідної сировини. В теперішній час найбільше розповсюдження в різноманітних галузях науки і техніки мають органічні люмінофори на базі 1,8-нафталіндикарбонової кислоти.

В даний час особлива увага обернена до вільних радикалів. Одним з класів таких радикалів є вердазили [1]. Вони відносяться до групи найбільш стабільних вільних радикалів. Вердазили набули широкого поширення в хімічній технології, фізиці, гетерогенному каталізі, фармакології, біології. За участю вільних радикалів відбуваються такі важливі процеси, як крекінг нафти, ланцюгові реакції вибуху, горіння і повільного окислення, фотохімічні і радіаційнохімічні реакції, полімеризація і стабілізація полімерів. За допомогою радикальних реакцій отримують більше третини світової продукції хімічної промисловості. Все це в значній мірі стимулює дослідження в області хімії вільних радикалів. Стабільні радикали широко використовуються при рішенні таких практичних задач, як стабілізація бензинів, змащувальних масел, полімерів і гум, запобігання псуванню харчових продуктів і ліків. У біофізиці і молекулярній біології стабільні радикали застосовуються як парамагнітні зонди і мітки спинів. Перспективне їх використання в квантових генераторах, магнітометрах і дозиметрах. На основі стабільних радикалів створені лікарські препарати і світлозахисні добавки, що оберігають полімери від руйнування.

Одним з шляхів отримання вердазилів, найбільш стабільних з вільних радикалів, є циклізація формазанів під впливом формальдегіду або галоїдалкілів [2]. Формазани, у свою чергу, можна отримати взаємодією гідрозонів з діазонієвими солями арильних або гетерильних похідних [3].

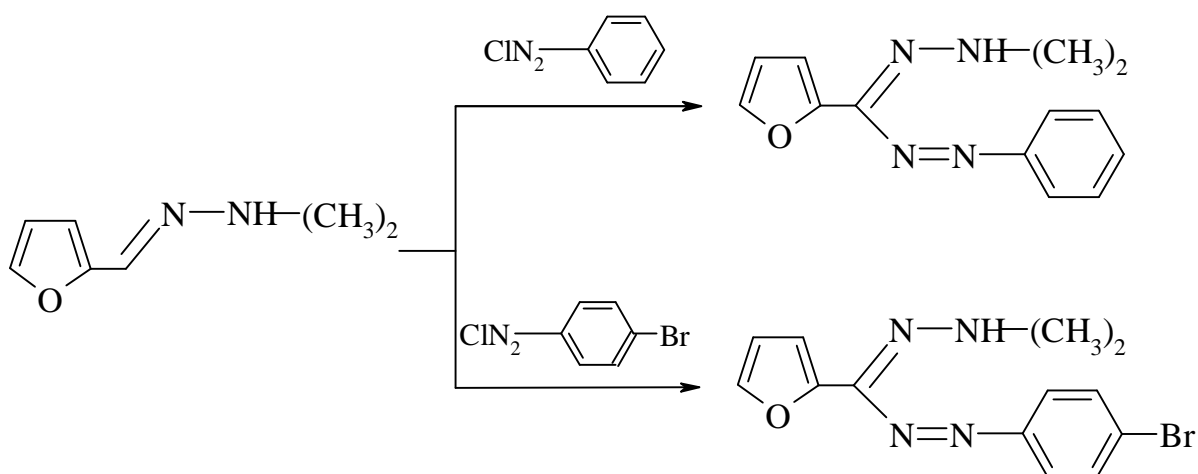
Природа арильних або гетерильних замісників істотно позначається як на спектральних характеристиках відповідних вердазилів, так і на їх стабільності.

З великої кількості відомих формазанів, в літературних джерелах не були виявлені їх похідні, що містять в своїй структурі фурановий цикл, а тим більше, замість арильного або гетерильного замісника диметиламіногрупу.

Метою даної роботи є отримання формазанів, що містять в своїй структурі фурановий цикл і дослідження можливості отримання формазанів, що містять в своїй структурі фрагмент з розвиненою хромофорною системою, який може додати таким сполукам люмінесцентні властивості. Як один з таких фрагментів може виступати нафталевий ангідрид і його похідні.

Синтез формазанів, які випромінюють світло, по-перше, дозволить розширити їх області використання, наприклад, як фотохромних і термохромних матеріалів, органічних люмінофорів, аналітичних реагентів, біологічно активних речовин, флуоресцентних зондів для медико-біологічних досліджень, люмінесцентних складових денних флуоресцентних пігментів [4], а також може привести до отримання стабільних вердазильних радикалів, які мають інтенсивну люмінесценцію, з новими можливостями.

Відповідно до поставленої мети, ми з диметилгідрозона фурфуролу отримали взаємодією з фенілдіазонійхлоридом і п-бромфенілдіазонійхлоридом наступні формазани у відповідності до наведеної схеми:

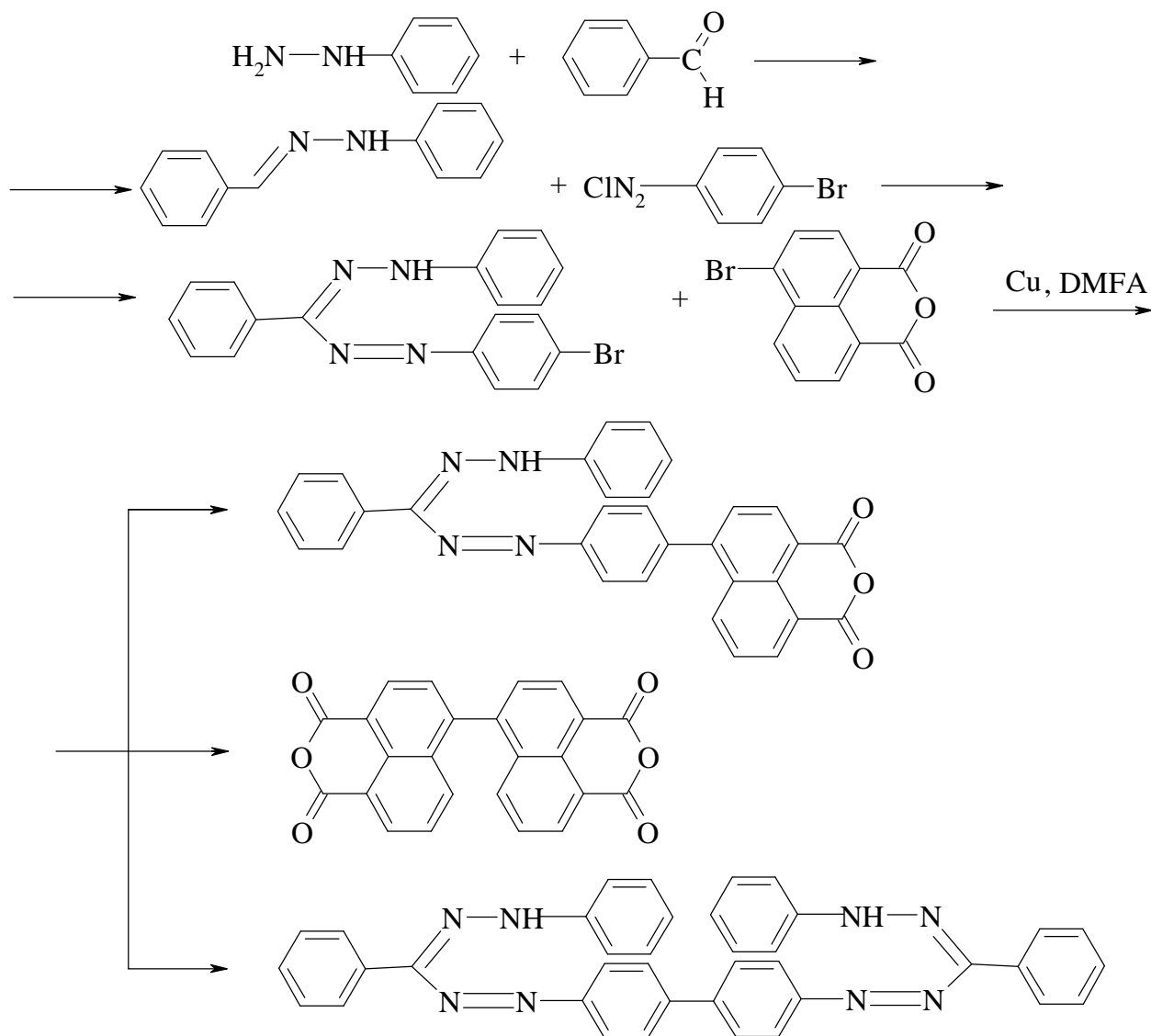


Подальше планувалось введення їх в реакцію з 4-бромнафталевим ангідридом для отримання відповідного формазанонафталевого ангідриду.

Однак враховуючи, що кількість переданого нам диметилгідрозона фурфуролу була незначною, визначення можливості отримання люмінуючих формазанілнафталевих ангідридів нами було перенесено на дифенілзаміщенні.

З цією метою, взаємодією бензальдегіду з фенілгідразіном в толуолі був отриманий фенілгідрозон бензальдегіду, який наступною конденсацією з п-бромфенілдіазонійхлоридом перетворений у відповідний формазан. Після цього за реакцією Ульмана, отриманий 1-(4-бромфеніл)-3,5-дифенілформазан

вводився в реакцію з 4-бромнафталевим ангідридом кип'ятінням в диметилформаміді в присутності одноклористої міді відповідно до наступної схеми:



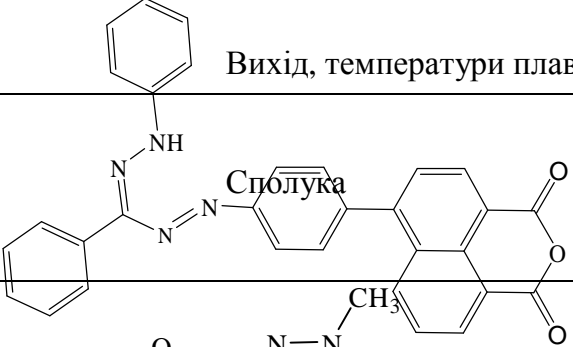
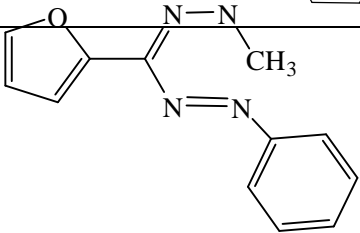
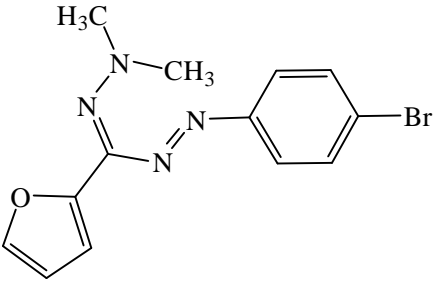
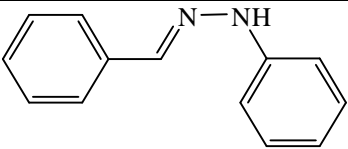
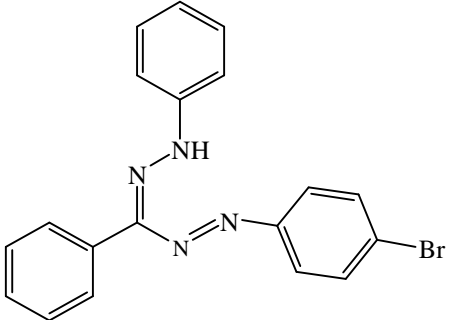
Як видно з наведеної схеми, в результаті проведення реакції Ульмана можливо утворення трьох продуктів:

- біс-нафталенового ангідриду
- біс-трифенілформазау
- 1-[п-(4-фенілнафталойл)]-3,5-дифенілформазау.

Послідовною обробкою отриманої суміші продуктів содовим розчином та наступною фільтрацією нерозчинного біс-трифенілформазау та виділенням водорозчинних натрієвих солей біс-нафталенового ангідриду та 1-[п-(4-фенілнафталойл)]-3,5-дифенілформазау за допомогою хлороводневої кислоти з подальшим розділенням продуктів за їх розчинністю, ці продукти були отримані, як індивідуальні.

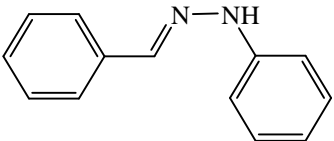
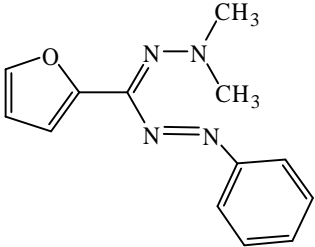
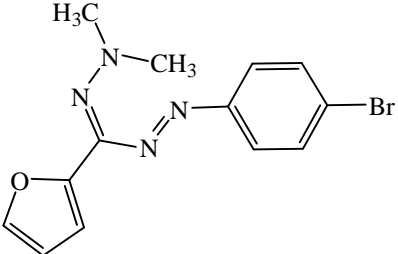
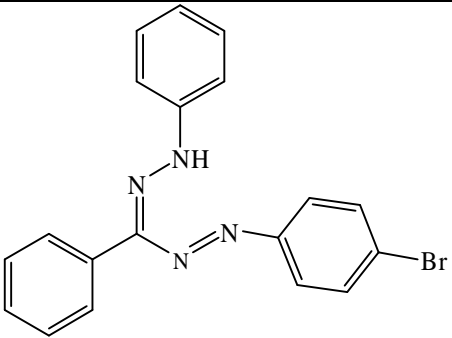
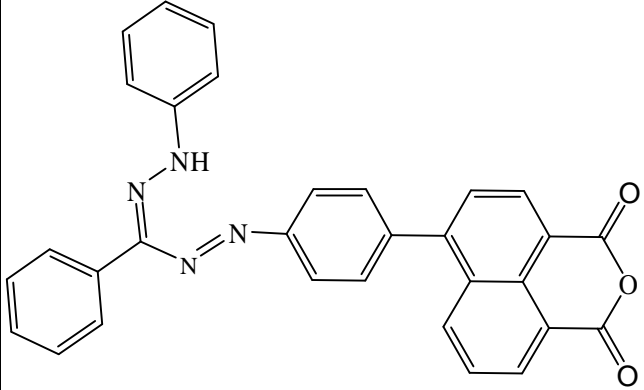
Структура одержаних сполук підтверджена даними елементного аналізу та результатами УФ-спектроскопії.

Повнота проходження реакції та чистота продуктів контролювались методом тонкошарової хроматографії на пластинках «Silufol». Будова отриманих сполук підтверджена даними елементного аналізу на азот за методом Дюма-Прегдтля (Табл. 1) та електронними спектрами поглинання (Табл. 2). Спектри поглинання виміряні на спектрофотометрі “Specord M-40” (Рис. 1). Спектри люмінесценції – на спектрофлуориметрі “Hitachi 4000”.

Таблиця 1					
Вихід, температури плавлення та дані елементного аналізу	Елементний аналіз				
Сполука	Вихід, %	Тпл, °C	Знай-дено N, %	С _{теор} формула	Вираховано N, %
	45	166 – 167	11.26 11.38	C ₂₇ H ₁₆ O ₃ N ₄	11.29
	65	146 – 148	23.01 23.11	C ₁₃ H ₁₄ ON ₄	23.14
	72	190 – 191	17.36 17.48	C ₁₃ H ₁₃ ON ₄ Br	17.45
	80	160 – 162	14.24 14.37	C ₁₃ H ₁₂ N ₂	14.29
	76	155 – 156	14.70 14.87	C ₁₉ H ₁₅ N ₄ Br	14.76

Таблиця 2

Спектральні характеристики синтезованих сполук в толуолі

Сполука	Поглинання		Люмінесценція	
	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	Lg ϵ	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	η
	343	2.34	-	-
	477	1.84	-	-
	485	1.93	-	-
	497	1.67	-	-
	340 407	1.71	510	0.84

Як видно з таблиці 2, тільки одна з синтезованих сполук має інтенсивну люмінесценцію. Це є 1-[п-(4-фенілнафталолі)]-3,5-дифенілформаза. Його квантовий вихід дорівнює 84 % при $\lambda_{\text{макс}} = 510$ нм.

В той же час спроба перевести цю сполуку в вердазіл на даний час виявилась марною.

За цими результатами виникла низка питань про причини такої поведінки даного продукту:

- чи отримали ми саме 1-[п-(4-фенілнафталол)]-3,5-дифенілформазан
- що сталося з азометиною та азогрупами після проведення реакції Ульмана.

- який із стереоізомерів 1-[п-(4-фенілнафталол)]-3,5-дифенілформазану одержаний (тому що відомо, що при отриманні формазанів можливо утворення восьми конформерів, при чому не всі з них можуть приводити до утворення циклічних сполук, в тому числі до вердазилів).

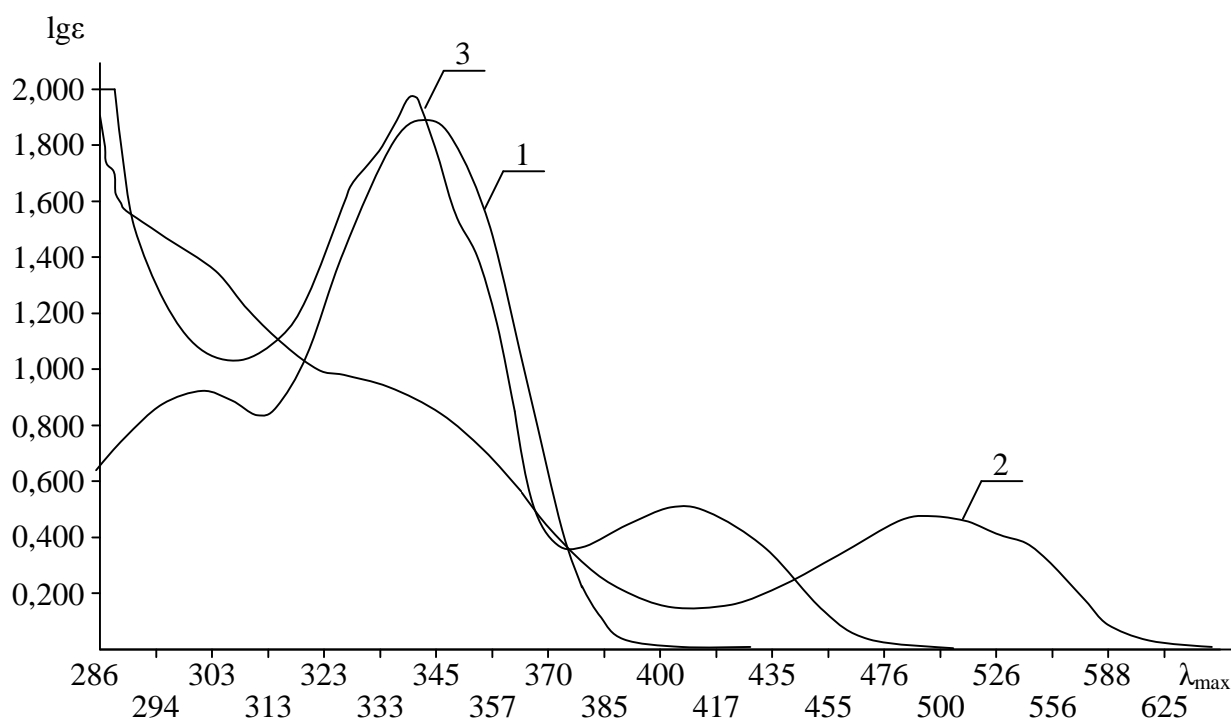


Рис. 1. Спектри поглинання фенілгідрозона бензальдегіду (1),
1-(4-бромфеніл)-3,5-дифенілформазану (2),
1-[п-(4-фенілнафталол)]-3,5-дифенілформазану (3)

В зв'язку з цим нами був виміряний спектр ПМР цієї сполуки, який показав, що отримана речовина відповідає своїй формулі.

Для підтвердження даного висновку, була розрахована геометрична будова отриманих сполук.

Геометрична та просторова будова сполук моделювалась всевалентним полуімперичним методом АМ1, а також методом молекулярної механіки з поправкою на ефекти спряження в рамках π -електронного наближення

VESCF в силовому полі MMX-M, який реалізований в пакеті PCModel. Результати розрахунків наведені на рисунках 2 – 7.

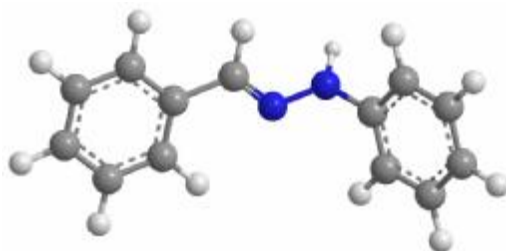


Рис. 2. Геометрична будова фенілгідразона бензальдегіду

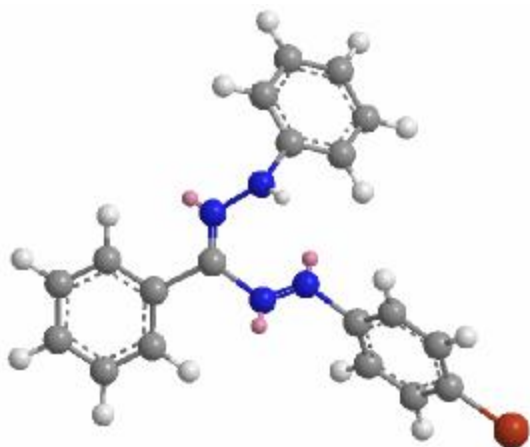


Рис. 3. Геометрична будова 1-(4-бромфеніл)-3,5-дифенілформазану

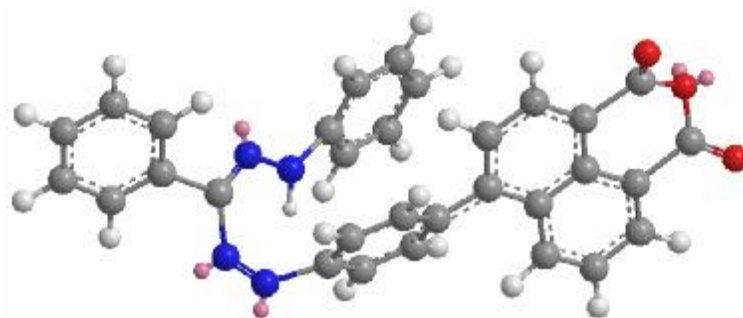


Рис. 4. Геометрична будова 1-[п-(4-фенілнафталол)]-3,5-дифенілформазану

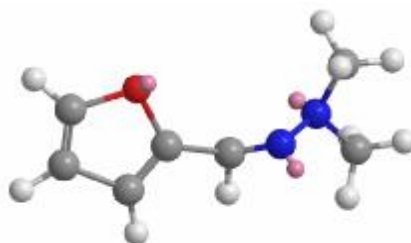


Рис. 5. Геометрична будова диметилгідразона фурфуролу

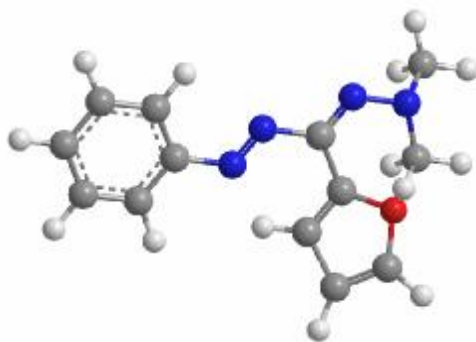


Рис. 6. Геометрична будова 1-феніл-3-фураніл-5-диметилформазана

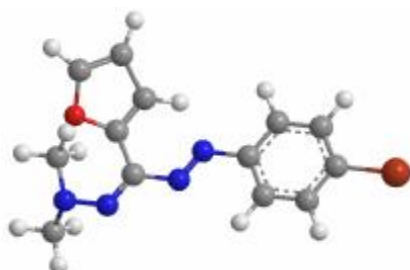


Рис. 7. Геометрична будова 1-(4-бромфеніл)-3-фураніл-5-диметилформазану

Як показують результати мінімізації повної енергії, конформаційна будова молекул формазанів у значній мірі залежить від геометричної конфігурації. Проведені квантово-хімічні розрахунки по визначенню просторової структури синтезованих сполук, показали, що не зважаючи на розгалуженість и відсутність планарності у 1-[п-(4-фенілнафталойл)]-3,5-дифенілформазану, не має ніякої заборони для того, щоби пройшла реакція циклізації.

Тому це питання на даний час залишається відкритим. І в майбутньому треба отримати цю сполуку зустрічним синтезом, а також провести її доказ рентгеноструктурними дослідженнями.

Експериментальна частина. (методики синтезу).

Фенілгідразон бензальдегіду. В круглодонну колбу загрузають 33.3 мл (0.33 моль) бензальдегіду, 133.3 мл толуолу, 50 мл (0.151 моль) фенілгідразину. Суміш нагрівають до 50 °С і витримують при цій температурі 1 годину, в результаті чого випадають світло жовті кристали у вигляді голок. Осад фільтрують, промивають водою та слабим розчином кислоти. Вихід: 80.2 г.

1-(4-Бромфеніл)-3,5-дифенілформазан.

1) Приготування п-бромфенілдіазонійхлориду.

В колбу загрузають 13.5 г п-броманіліну, 23 мл води, 14.6 мл 27.5 % HCl, розмішують до отримання розчину. Реакційну масу при перемішуванні

охолоджують до 2 °С. Витримують 10 хв. При цьому реакційна маса повинна бути кислою. Розчин п-бромфенілдіазонійхлориду використовують одразу після отримання.

2) Отримання 1-(4-бромфеніл)-3,5-дифенілформазау

Теплий розчин 15 г фенілгідрозона бензальдегіду в 75 мл ізопропанолу змішують з теплим розчином 23 г кристалічного оцтовокислого натрію в 115 мл спирту. Суміш охолоджують до 5 °С при інтенсивному перемішуванні, після чого по краплям приливають розчин солі діазонію. При цьому спостерігається зміна окраски до темно-червоного кольору. Вихід: 22 г.

1-[п-(4-Фенілнафталойл)]-3,5-дифенілформазан. В тригорлу круглодонну колбу з мішалкою та термометром загрузають 9.45 г 1-(4-бромфеніл)-3,5-дифенілформазау, 6.9 г бромнафталевого ангідриду, 0.5 г Cu_2Cl_2 , 0.5 г мідного порошку, 70 мл диметилформаміду. Доводять суміш до кипіння і кип'ятять на протязі 5 годин. Після цього розчин охолоджують. Добавляють 250 мл води. Відфільтровують отриманий сіро-зелений осад.

Осад переносять в колбу з 300 мл 5 % розчину карбонату натрію і суміш кип'ятять 1 годину. Осад біс-формазау відфільтровують.

До фільтрату добавляють HCl до $\text{pH} = 3-4$. При цьому випадає осад 1-[п-(4-фенілнафталойл)]-3,5-дифенілформазау оранжевого кольору. Осад відфільтровують, промивають водою та сушать. Вихід: 9.5 г.

1-феніл-3-фураніл-5-диметилформазан.

1) Приготування фенілдіазонійхлориду.

В колбу загрузають 11 мл аніліну, 20 мл води, 15 мл 27.5 % HCl і розмішують. Реакційну масу при перемішуванні охолоджують до 2 °С. Витримують 10 хв. При цьому реакційна маса повинна бути кислою. Розчин фенілдіазонійхлориду одразу після отримання використовують.

2) Отримання 1-феніл-3-фураніл-5-диметилформазау

Теплий розчин 15 г диметилгідрозона фурфуролу в 75 г ізопропанолу змішують з розчином 20 г кристалічного оцтовокислого натрію в 100 мл спирту. Суміш охолоджують до 5 °С при інтенсивному перемішуванні, після чого по краплям приливають розчин солі діазонію. Суміш витримують на протязі 30 хвилин. Отриманий 1-феніл-3-фураніл-5-диметилформазан відфільтровують, промивають водою та сушать. Вихід : 19.5 г.

10-(4-Бромфеніл)-3-фураніл-5-диметилформазан.

1) Приготування п-бромфенілдіазонійхлориду.

В колбу загрузають 10 г п-броманіліну, 20 мл води, 12 мл 27.5 % HCl ,

розмішують до отримання розчину. Реакційну масу при перемішуванні охолоджують до 2 °С. Витримують 10 хв. При цьому реакційна маса повинна бути кислою.

2) Отримання 1-(4-бромфеніл)-3-фураніл-5-диметилформазау

Теплий розчин 10 г диметилгідрозон фурфуролу в 50 г ізопропанолу змішують з теплим розчином 15 г кристалічного оцтовокислого натрію в 80 мл спирту. Суміш охолоджують до 5 °С при інтенсивному перемішуванні, після чого по краплям приливають розчин солі діазонію. Вихід: 18 г.

Висновки. За результатами проведеної роботи показана можливість отримання формазау за допомогою реакції Ульмана, які мають інтенсивну люмінесценцію. Доведена можливість використання формазау в якості лімінесцентних складових денних флуоресцентних пігментів, як люмінесцентних домішок при розробці матеріалів для кодування інформації, флуоресцентних зондів для медико-біологічних досліджень тощо.

Список літератури: 1. Полумбрик О.М. Химия вердазильных радикалов. – К.: Наукова думка, 1984. – 226 с. 2. Бузыкин Б.И. Формазау как один из типов гидразонов. – В кн.: Химия гидразонов / Под ред. Китаева Ю.П. – М.: Наука, 1977. – С. 189 – 204. 3. Китаев Ю.П., Бузыкин Б.И. Гидразоны. – М.: Наука, 1974. – 415 с. 4. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М Органические люминофоры. – М.: Химия, 1984. – 334 с.

Надійшла до редколегії 19.11.08.

УДК 665.1.09

М.С. ЮР'ЄВА, аспірант, НТУ “ХП”

ФЕРМЕНТАТИВНЕ МОДИФІКУВАННЯ АЦИЛГЛІЦЕРИНІВ

В статті виконано аналіз тенденцій розвитку ферментативних технологій модифікування жирів щодо їх використання як повноцінних продуктів харчування людини. Розглянуто позитивний вплив поліненасичених жирних кислот, що входять до складу структурованих триацилгліцеринів, на здоров'я людини. Визначена роль різноманітних ліпаз у процесі модифікування ацилгліцеринів.

In the article the analysis of basic tendencies towards development of enzymatic fat modification technologies to obtain healthy food products was made. Health-friendly influence of polyunsaturated fatty acids, that structured triglycerides contain, was researched. The role of different lipases in fat modification process was determined.